

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-280860

(43)Date of publication of application : 06.10.1992

(51)Int.Cl.

C04B 35/16

(21)Application number : 03-063838

(71)Applicant : TOSOH CORP

(22)Date of filing : 06.03.1991

(72)Inventor : MORI TOSHIYUKI

YAMAMURA HIROSHI

(54) HIGHLY CORROSION-RESISTANT ZIRCON PORCELAIN AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a zircon porcelain having impact and corrosion resistance and especially high corrosion resistance to molten glass by sintering fine high- purity zircon powder under prescribed Conditions.

CONSTITUTION: A zircon porcelain useful as a porcelain for melting glass is obtained by forming crystalline fine zircon powder having $\geq 90\%$ zircon content, $\leq 1\mu\text{m}$ average grain diameter and $\leq 0.25\text{wt.}\%$ total metallic impurity content as metals at substantially 1 molar ratio of zirconia to silica under about $2\text{ton}/\text{cm}^2$ pressure using a rubber press, and then sintered at $1600\text{-}1700^\circ\text{C}$ under $1\text{-}2000\text{-atm}$ pressure. The aforementioned porcelain contains 100% zircon as the zirconium component and silicon component therein and has $\leq 0.25\text{wt.}\%$ metallic impurity content as the metals other than the zirconium and silicon and $\geq 4.6\text{g}/\text{cm}^3$ bulk density.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-280860

(43) 公開日 平成4年(1992)10月6日

(51) Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 4 B 35/16

B 8924-4G

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 8 頁)

(21) 出願番号

特願平3-63838

(22) 出願日

平成3年(1991)3月6日

(71) 出願人 000003300

東ソー株式会社

山口県新南陽市開成町4560番地

(72) 発明者 森 利之

神奈川県横浜市緑区十日市場町906-12

(72) 発明者 山村 博

神奈川県横浜市緑区つつじが丘2の2

(54) 【発明の名称】 高耐蝕性ジルコン磁器及びその製造方法

(57) 【要約】

【構成】 ZrO_2 / SiO_2 が実質的に1 で、ジルコン粉末中のジルコン含有率90%以上、平均粒子径が $1 \mu m$ 以下、金属不純物総量(金属として)0.25wt%以下の結晶質ジルコン粉末を $1600 \sim 1700^\circ C$ 、 $1 \sim 2000$ 気圧の圧力で焼結し、かさ密度 $4.6 g/cm^3$ 以上の耐蝕性ジルコン磁器を製造する方法及び得られたジルコン100%の磁器。

【効果】 この方法で得られたジルコン磁器は、耐蝕性、特にガラス耐蝕性に優れている。

【特許請求の範囲】

【請求項1】磁器中のジルコニウム成分及びシリコン成分としてジルコンが100%、ジルコニウムとシリコン以外の金属不純物含有量（金属として）が0.25wt%以下、かさ密度4.6g/cm³以上の耐蝕性ジルコン磁器。

【請求項2】ジルコニアとシリカとしてのモル比が実質的に1であり、ジルコン含有量90%以上、平均粒子径が1μm以下、金属不純物総量（金属として）0.25wt%以下の結晶質ジルコン粉末を1600~1700℃、1~2000気圧の圧力で焼結し、磁器中のジルコニウム成分及びシリコン成分としてジルコンが100%、ジルコニウムとシリコン以外の金属不純物含有量（金属として）が0.25wt%以下、かさ密度4.6g/cm³以上の耐蝕性ジルコン磁器を製造する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、耐蝕性材料として有用なジルコン磁器とその製造法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ジルコン磁器の製造法としては、以下の方法が提案されている。

（1）ジルコン粉末にチタニアを添加剤として添加して焼結し、緻密なジルコン焼結体を得るする方法（新材料シリーズ「ジルコン」p.147~217、宗宮重行編内田老鶴園（1989））。

（2）水ガラスの水溶液とジルコニウムの塩水溶液を混合し、乾燥した後成形し、焼結と同時にジルコン化を進行させる反応焼結によりジルコン焼結体を得る方法（特開昭63-195167号公報、同昭63-248768号公報）。

【0003】しかし、（1）の方法により得られた焼結体は、ジルコン化を行うためにTiO₂など低融点のガラス成分を添加しており、ジルコン焼結体の粒界にガラス相が析出して不均一粒成長が生じ、焼結体内部に多くの空孔が生じることにより耐蝕性を著しく低下させるという欠点を有していた。

【0004】また、（2）の方法により得られた焼結体は、出発原料に結晶質ジルコンを用いないため、焼結体中に未反応のジルコニアやシリカが残存しやすいうえに、得られた焼結体の粒径も極めて不均一になりやすく、磁器内部に多くの空孔が生じることにより耐蝕性を著しく低下させるという欠点を有していた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、上記問題点を解決し、高密度、緻密組織を有するジルコン焼結体の磁器について、鋭意研究を続けた結果、高純度、微粉末ジルコン粉末を出発原料として用い、ある焼結条件で焼結することにより、上記問題点のないジルコンの

【0006】本発明は、上記問題の解決、すなわち高純度、微粒子ジルコン粉末を用いて、高密度でかつ微細構造を有する高耐蝕性ジルコン磁器、特に熔融ガラスに対して高い耐蝕性を持つジルコン磁器及びその製造方法を提供することを目的とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】即ち本発明は、磁器中のジルコニウム（Zr）成分及びシリコン（Si）成分としてジルコンが100%、ZrとSi以外の金属不純物含有量（金属として）が0.25wt%以下でありかつ、磁器のかさ密度4.6g/cm³以上の耐蝕性ジルコン磁器に関するものであり、ジルコニアとシリカとしてのモル比が実質的に1であり、かつ生成ジルコン粉末中のジルコン含有量90%以上、平均粒子径が1μm以下、金属不純物総量（金属として）0.25wt%以下の結晶質ジルコン粉末を1600~1700℃、1~2000気圧の圧力で焼結することによりこれを得る方法を要旨とするものである。

【0008】以下に本発明を詳細に説明する。

【0009】本発明の製造方法は高純度ジルコン粉末を出発原料として用いこれを焼結することが特徴である。原料として用いるジルコン粉末は、ジルコニア（ZrO₂）とシリカ（SiO₂）から得られるが、この際用いるこれらの比率はモル比で実質的に1である。本発明では、このようにして得られたジルコン粉末中の、ZrとSi以外の金属不純物含有量が、金属元素として0.25wt%以下であり、かつジルコン含有量が90wt%以上で、平均粒子径1μm以下のジルコン粉末を用いることが必須である。

【0010】本発明において、上記したこのような条件に満たないジルコン粉末を用いると、これを用いて焼結し磁器とした場合、遊離のZrO₂やSiO₂が磁器の粒界に析出することになる。ZrO₂が磁器粒界に析出すると、これを高温下に置いた場合ZrO₂粒子中にガラス成分が急速に拡散し、結果としてジルコン磁器の粒界を通してガラスの侵蝕が進み、磁器の耐蝕性が低下する。また、磁器粒界にSiO₂が析出すると、1000℃以上の高温においてこのSiO₂相が軟化し、ガラス化した粒界を通してガラス成分が磁器内部に拡散し、その結果、ジルコン磁器の粒界を通してガラスの侵蝕が進みジルコン磁器の耐蝕性が低下する。

【0011】本発明では、上記したジルコン粉末を、通常は予備成型して焼結するが、この際の焼結温度は1600~1700℃で、この範囲を下回ると磁器内部に取り残された空孔を通してガラス成分が侵入し十分な耐蝕性は得られない。また上記温度範囲を上回るとジルコンの熱解離が進行し、高純度、微粉末の高ジルコン含有粉末を用いた効果は失われ、ジルコンの分解により生じたZrO₂やSiO₂が粒界に析出し、高温における耐

く、それ以下では、ジルコン磁器の十分な緻密化が達成されない。しかし、焼結時間が必要以上に長くても十分な効果は得られず、長時間焼結を続けると、不均一な粒成長がすすみ、磁器内部に分散していた空孔が集中し、ガラス成分の侵入を生じる危険性があるので10時間以下が好ましい。

【0012】また、焼結は、大気中又は不活性ガス雰囲気中で、常圧焼結において十分な効果が期待できるが、ホットプレスやHIP焼結を行なうことにより、緻密で耐酸性に優れたジルコン磁器を得ることができる。この際の圧力は常圧から2000気圧である。

【0013】本発明のジルコン磁器は、ZrとSi以外の金属不純物含有量が、金属元素として0.25wt%以下で、かつ、Zr成分及びSi成分としてジルコン含有量が100%、即ち、磁器の構成成分としてのZr成分及びSi成分はすべてジルコン成分であり、さらに磁器のかさ密度は4.6g/cm³以上で緻密な構造を有しており、高純度ジルコン粉末を出発粉末として用いているため、粒界及び粒内に不純物が極めて少なく焼結時においても均一な焼結体組織を持つ高密度磁器である。

【0014】

【作用】本発明の効果発現の機構については未だ十分に解明していないが、高純度、微粉末ジルコンを出発原料とし、ジルコン磁器を作ることにより粒界に不純物を析出させることなく緻密化させることが可能となり、また出発原料が高純度であるがためにジルコンの熱解離温度も通常の1600~1700℃を越える高温まで引き上げられたことにより、緻密なジルコン単相からなる焼結体を得ることが可能となったことに起因するものと思われる。

【0015】

【発明の効果】以上説明したように、本発明は、均一な組織を有し、磁器内部にガラスの侵入を許す空孔の極めて少ない、高耐熱衝撃性を有する高耐酸性ジルコン磁器である。又、このようなジルコン磁器を容易に作製することができる。本発明のジルコン磁器は特にガラス溶融用磁器として有用である。

【0016】

【実施例】実施例1

高純度ジルコン微粉末は、オキシ塩化ジルコニウムとシリカゾル（日産化学社製濃度20wt%）とを秤量誤差範囲内においてSi/Zr原子比が1となるように調整し、全還流下100℃において加水分解を行った。加水分解生成物はブタノールを添加したのち乾燥処理を行った。得られた乾燥粉末は、1400℃、8時間大気中で焼成することにより平均粒子径1μm以下の高純度ジルコン微粉末を得た。このジルコン微粉末は、ジルコニアとシリカのモル比1、ジルコン含有量95%、平均粒子径0.5μm、金属不純物含有量（金属として…以下同

【0017】この粉末を2ton/cm²の圧力でラバープレスを用いて成型し、1650℃、4時間、大気中で焼結した。焼結により得られた磁器のかさ密度は4.64g/cm³、ジルコン磁器中のZr、Si成分としてジルコン含有量100%、ジルコン磁器中の金属不純物含有量0.22wt%であった。この磁器を用いて腐蝕試験を行った結果を図1に示す。

【0018】尚、得られた磁器をダイヤモンド砥石を用いて研削し磁器表面粗さをRmax=1μm以下に仕上げた。該粉末のジルコン生成率は、X線回折試験による、2θ=26~32°におけるジルコンの(200)、単斜晶ジルコニアの(111)および(11-1)ならびに正方晶ジルコニアの(101)の4本のピークの面積比より次式により算出した。

【0019】 $I = I(200) / I(200) + I(111) + I(11-1) + I(101)$ （IはX線強度を表し、()内の数字は面指数を表す）

ジルコニア含有率の分析は化学分析により行った。磁器の耐酸性評価は、ガラスの中でも腐蝕性物質として知られるアルカリ成分であるNa₂Oを過剰に含む2Na₂O・SiO₂を用いて、各種の磁器をアルミナルツボに入れ、2Na₂O・SiO₂ガラスで覆って950~1100℃において腐蝕試験を行った。腐蝕試験終了後、試験に用いた各種の磁器をルツボから取り出し、磁器の腐蝕深さを測定した。磁器の腐蝕深さは、ガラス中に磁器が溶出することにより生じる寸法の減少分をマイクロメーターを用いて測定し、磁器内部に侵入したガラス成分をX線マイクロアナライザーを用いて測定し、ジルコニア磁器においてはSi元素、その他の磁器においてはNa元素の磁器内部への侵入深さを調査し、両者の値を合計して腐蝕深さとした。

【0020】実施例2

実施例1と同様にして得たジルコン粉末を1650℃、大気中で焼結した後、1600℃、アルゴン雰囲気中において1500気圧の圧力で焼結した。得られた磁器のかさ密度は4.7g/cm³、ジルコン磁器中のZr、Si成分としてジルコン含有量100%、ジルコン磁器中の金属不純物含有量0.22wt%であった。この磁器を用いて腐蝕試験を行った結果を図2に示す。

【0021】比較例1

ジルコン粉末に代えて、ジルコニアとシリカのモル比1、ジルコン含有量94%、平均粒子径1.8μm、金属不純物含有量0.86wt%のジルコンサンド粉末を用い、これをボールミルを用いてエタノール中、3日間粉碎した後であり、1650℃において4時間大気中で焼結した。得られた磁器のかさ密度は4.3g/cm³、ジルコン磁器中のZr、Si成分としてジルコン含有量90%、ジルコン磁器中の金属不純物含有量0.86wt%であった。この磁器を用いて腐蝕試験を行った結果

【0022】比較例2

ジルコン粉末に代えて、イットリウムを3モル%添加した平均粒子径 $0.3\mu\text{m}$ 、イットリウム以外の金属不純物含有量 $0.05\text{wt}\%$ のジルコニア粉末（東ソー株式会社製）を用い、2時間大気中で焼結した。得られた磁器のかさ密度は $6.10\text{g}/\text{cm}^3$ 、ジルコニア磁器中のイットリウム以外の金属不純物含有量 $0.05\text{wt}\%$ であった。この磁器を用いて腐蝕試験を行った結果を図4に示す。

比較例3

ジルコン粉末に代えて、平均粒子径 $0.5\mu\text{m}$ 、ムライト以外の金属不純物含有量 $0.1\text{wt}\%$ の高純度ムライト粉末（アルミナ $74\text{wt}\%$ 、シリカ $26\text{wt}\%$ ）を用いて 1650°C 、4時間大気中で焼結した。得られた磁

器のかさ密度は $3.2\text{g}/\text{cm}^3$ 、ムライト磁器中のムライト以外の金属不純物含有量 $0.1\text{wt}\%$ であった。この磁器を用いて腐蝕試験を行った結果を図5に示す。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得たジルコン磁器の腐蝕試験結果を示す図

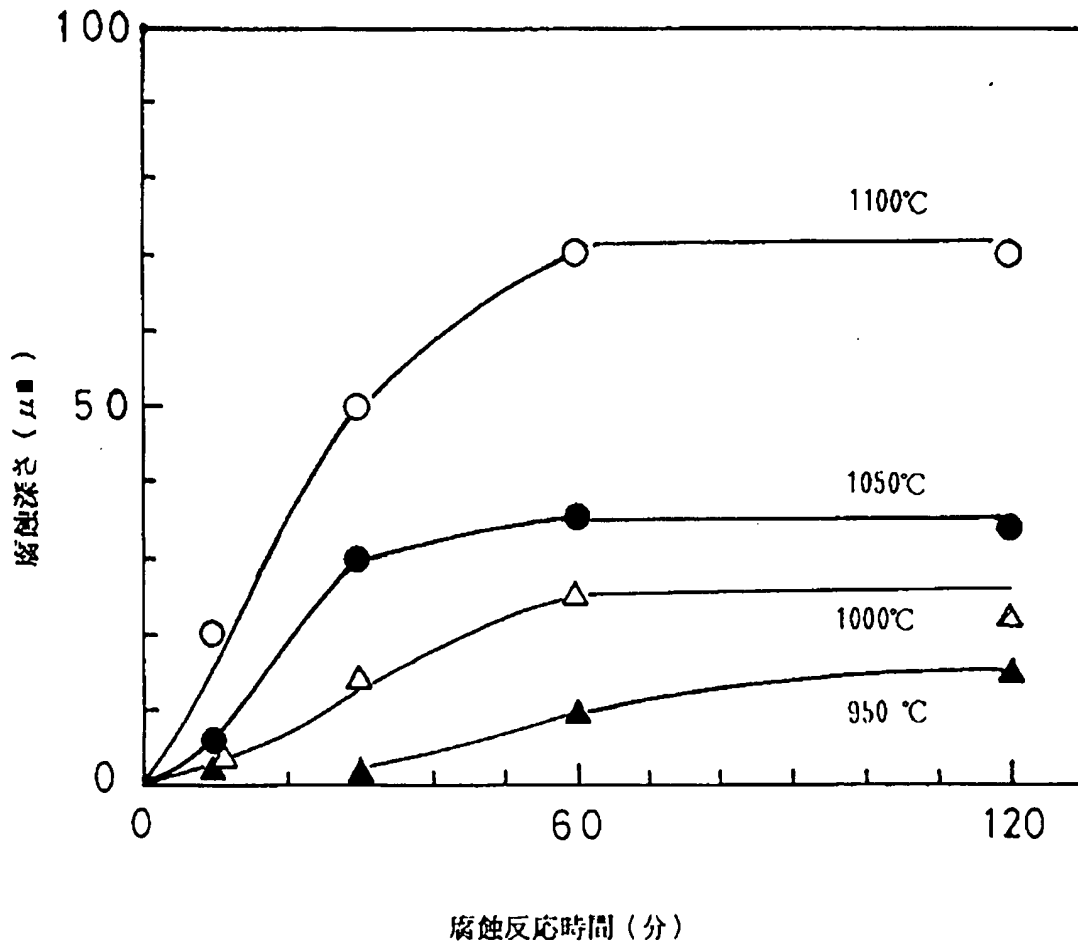
【図2】実施例2で得たジルコン磁器の腐蝕試験結果を示す図

【図3】比較例1で得たジルコン磁器の腐蝕試験結果を示す図

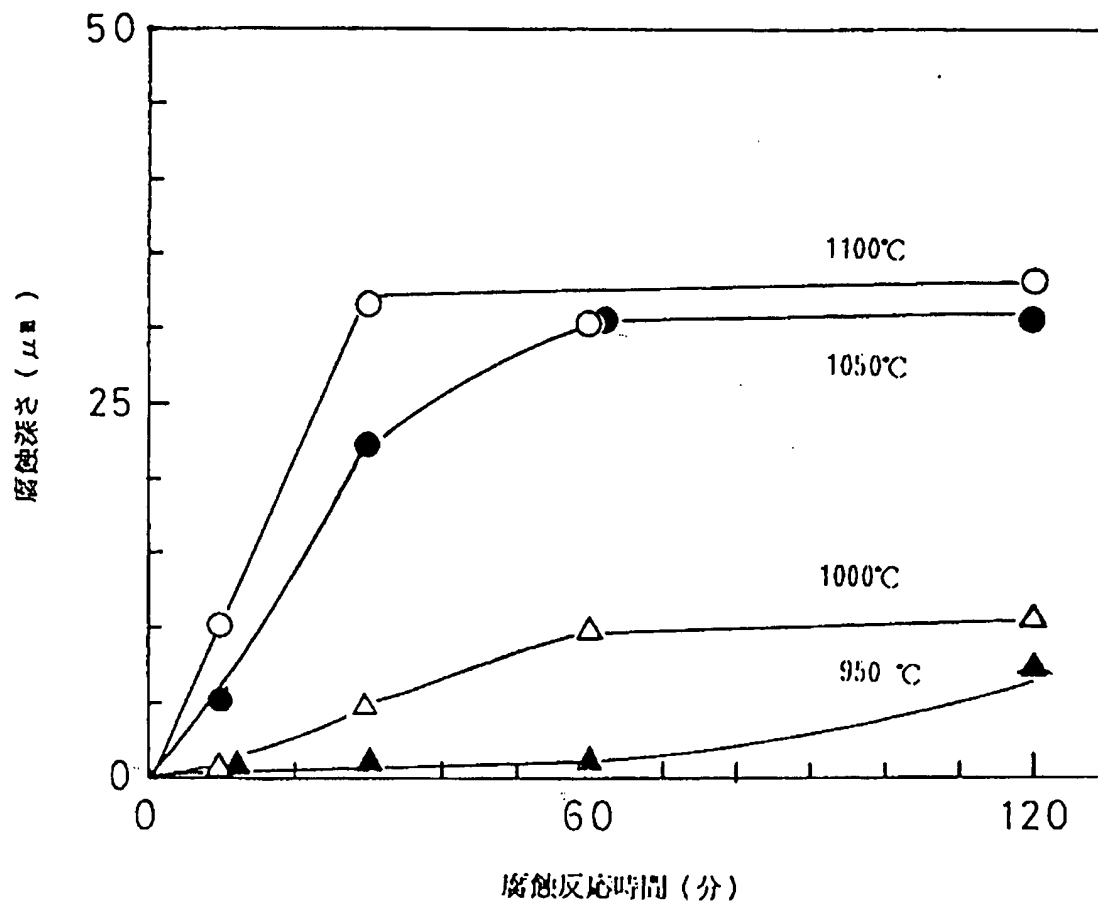
【図4】比較例2で得たジルコン磁器の腐蝕試験結果を示す図

【図5】比較例3で得たジルコン磁器の腐蝕試験結果を示す図

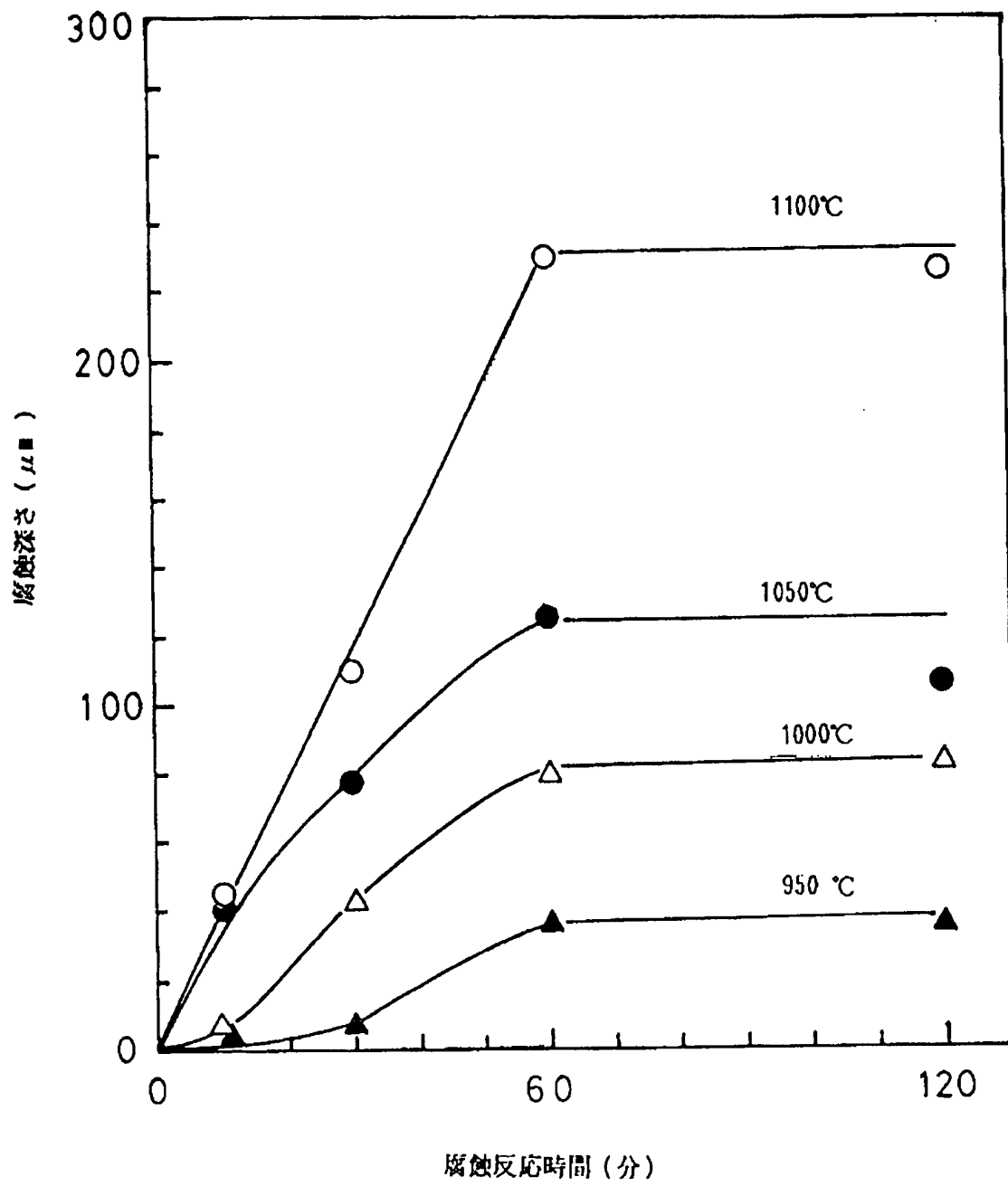
【図1】



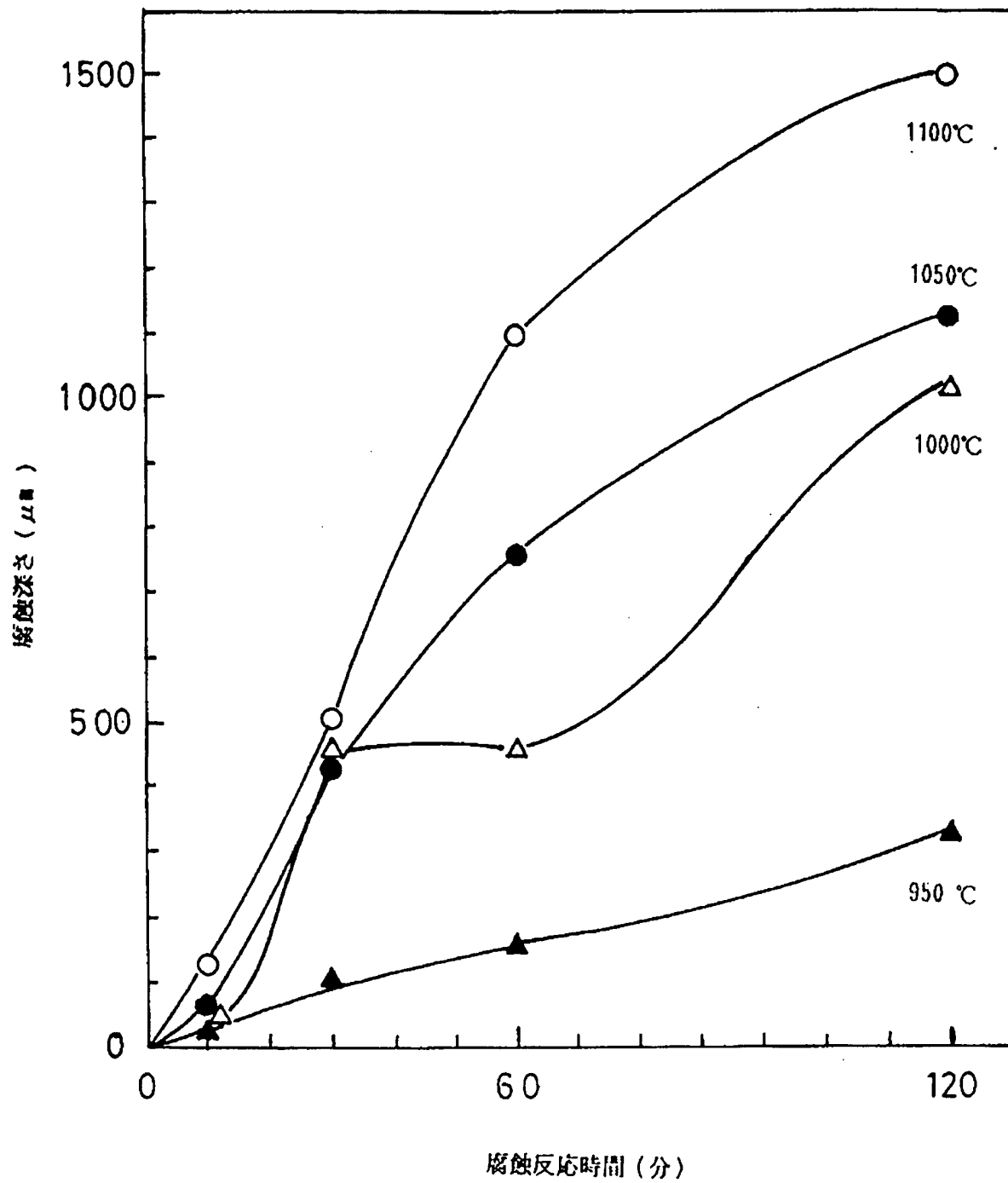
【図2】



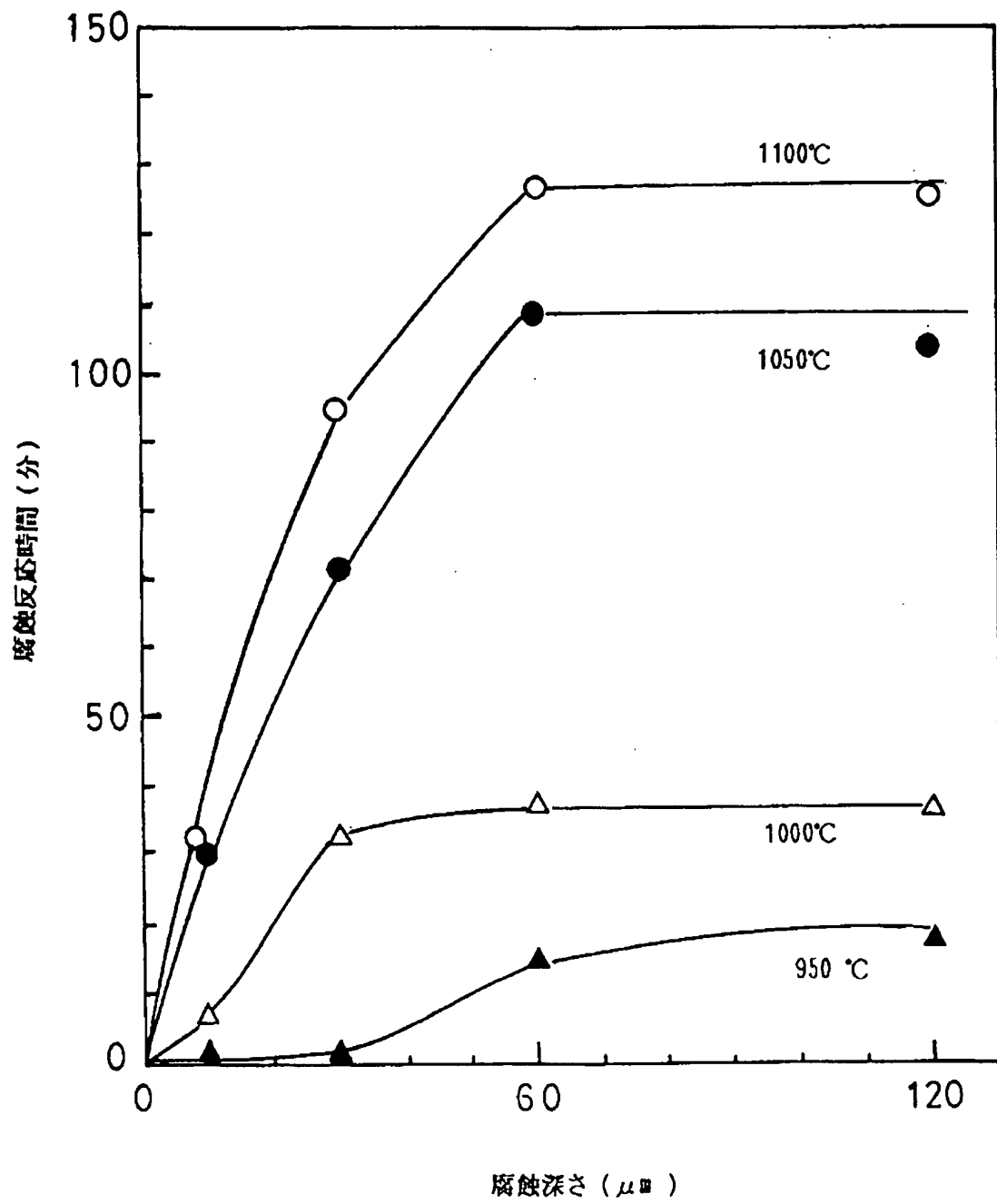
【図3】



【図4】



【図5】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.